

IBSD- β -FeSi₂薄膜の微細組織に及ぼすスパッタエッチング処理の効果
Sputter etching effect of the substrate on the microstructure of β -FeSi₂ thin film
prepared by ion beam sputter deposition method

笹瀬雅人

Masato SASASE

Abstract

Beta iron disilicide (β -FeSi₂) is one of the candidate materials for a compound semiconductor, which is promising for optoelectronic devices. β -FeSi₂ film has been obtained by ion beam sputter deposition (IBSD) on Si(100) substrates that are pre-treated by sputter etching by Ne⁺. In the present study, the sputter etching effect on the substrate was investigated through the cross-sectional observation of transmission electron microscopy (TEM) in order to find the conditions for fabricating uniform β -FeSi₂ films which have high orientation and form a smooth interface with the substrate. Nanostructural changes of the deposited film and the interface were observed as a function of sputter Ne⁺ energy. It was found from the observed crystal structure of the films and interface that the effect of the surface pre-treatment significantly changes with the ion energy. By 1 keV irradiation at the fluence of 3×10^{16} ions/cm², β -FeSi₂ film was epitaxially grown on Si(100) substrate with an atomically smooth interface.

要約

本研究では、 β -FeSi₂ 成膜において微細構造に与える Si 基板のスパッタ表面処理条件の影響を明らかにするために、異なるスパッタ条件で処理、作製した β -FeSi₂ 薄膜の微細構造及び界面について断面 TEM 観察 (XTEM)により検討した。1 keV, Ne⁺で処理した場合は界面が急峻で高配向膜の生成が確認された。しかしながら照射エネルギーを増加させると欠陥生成量が増加することから表面平坦性が急激に悪くなり、多数の結晶粒が島状に生成し連続膜は得られなかった。イオンビームスパッタ蒸着 (IBSD)法により成膜した場合 1 keV, Ne⁺、照射量 3×10^{16} ions/cm² が最適な処理条件であることが分かった。この条件において結晶性及び表面構造を損なわない適度な欠陥層が生成し、円滑な相互拡散を促されたことにより、基板との急峻な界面を持つ結晶性の良好な薄膜が得られたと考えられる。

I. 緒言

β -FeSi₂ は環境への負荷が少ない鉄とシリコンから構成され、多くの優れた特性を示すことから近年注目されている材料である¹⁻³⁾。我々はイオンビームスパッタ蒸着 (IBSD)法を用いて Si 基板上に β -FeSi₂ 薄膜のエピタキシャル成長を試みてきた。その結果、スパッタ処理により Si 基板表面を相互拡散しやすい構造に改質することが重要であることを明らかとした⁴⁾。また XRD や SEM などの分析結果からスパッタ処理の最適条件について報告してきた⁵⁾。

本研究では、 β -FeSi₂ 薄膜の微細構造に与えるスパッタ条件の影響を明らかにするために、異なるスパッタ条件で処理し作製した β -FeSi₂ 薄膜の微細構造について断面透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察により検討し、ナノ構造変化の観点から基板の処理条件についての評価を行った。

II. 実験方法

基板には、1 cm 角に切断した、面指数(100)、p dope n 型 Si 単結晶 (ニラコ製)を用いた。基板に対して、アセトン・エタノールの順で各 10 分間超音波洗浄し、基板表面の洗浄を行った。

スパッタ表面処理は、イオン種を Ne^+ 、照射量を 3×10^{16} ions/cm² で一定とし、入射エネルギーを 1, 3, 4 keV と変化させ基板表面の改質を行った。更に照射後、スパッタによる損傷及び結晶性の回復、Ne 原子の吐き出しのため、1073 K, 1h のアニール処理を行った。基板前処理後、成膜には RF イオン源を用い、加速電圧 35 kV、イオン電流 250 μA 、Fe ターゲットを用いてスパッタ蒸着を行った。成膜速度を 0.007 nm/sec、膜厚を 33 nm で一定とし、成膜中に Fe 原子の拡散及び反応を促進させるため、基板を 973 K で加熱しながら成膜を行った。成膜終了後に試料はアニーリング処理は行わず速やかに室温まで下げた。基板温度については放射温度計及び Si 基板に直接取り付けられた熱電対により測定した。

作製した薄膜の断面構造は TEM(JEOL 3000F)を用いて観察した。

III. 実験結果

入射エネルギーを 1, 3, 4 keV と変化させて成膜した $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜の低倍での断面 TEM 写真を図-1 に示す。入射エネルギー 1 keV で前処理した後成膜した $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜は、非常に平坦で均一な薄膜となっており、界面が非常に急峻であることが明らかとなった。一方、照射エネルギーを増加させると欠陥生成量が大きくなることから、表面平坦性が急激に悪くなる。そして、多数の結晶粒が島状になって存在し、平坦な連続膜は得られなかった。スパッタ処理を行わない場合は、必ずしも高配向膜とはならないことから、この結果は微細構造に与えるスパッタ処理の最適条件が存在することを示唆している。

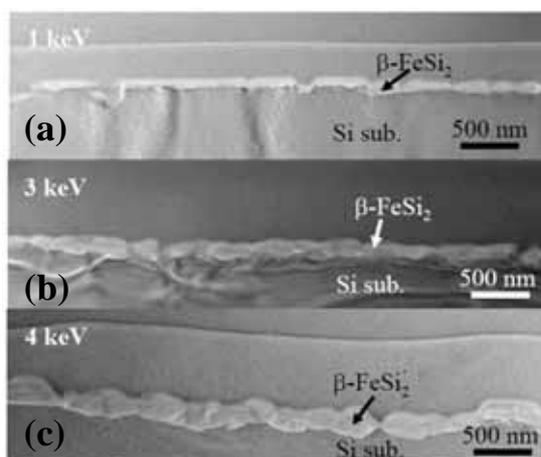


図-1 Cross sectional TEM images of the film formed by IBSD method at 973 K. Substrate surface was irradiated by Ne^+ with energy of (a) 1 keV, (b) 3 keV and (c) 4 keV.

さらに膜内の様子及び界面付近を詳細に観察するために、暗視野像及び界面の高分解能像観察を行った。1 keV で処理した後、IBSD 法により成膜したシリサイドについて、膜内の欠陥分布及び界面の微細構造を観察した結果を図-2(a), (b)に示す。ここでは欠陥がより明瞭に確認できる暗視野像についても観察することで膜内及び Si 基板内の異物・欠陥の確認を行った。図-2(a)に示した暗視野像から膜内及びシリコン基板内に欠陥の存在は確認されなかった。また、図-2(b)に示す高分解能像から、基板である Si と $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜との界面が非常に急峻であり、基板に対して平行に並んだ格子像が観測された。併せて基板と薄膜とのエピタキシャル関係を示す回折像も得られている。

次に照射エネルギーを増加させて界面付近の微細構造を詳細に観察した。3 keV で処理した後のシリサイド膜について、膜内の欠陥分布及び界面の微細構造を観察した結果を図-3(a), (b)に示す。その結果、Si 基板と $\beta\text{-FeSi}_2$ 薄膜の界面が波を打ったような構造となり、激しい凹凸が確認された。この形状は表面スパッタ処理の影響によるものと考えられる。このような層は、生成したシリサイドの様々な方向への結晶成長に繋がっていると考

えられ、このため得られたシリサイドは全体的に連続膜にはならず、300 nm 程度の粒状結晶が多く生成したものとされる。また、図-3(a)の暗視野像から膜内及びシリコン基板内に多くの点欠陥が観察された。特に表面からおよそ 30 nm 付近に多数の欠陥、あるいは異物が存在することを示す結果が得られた。

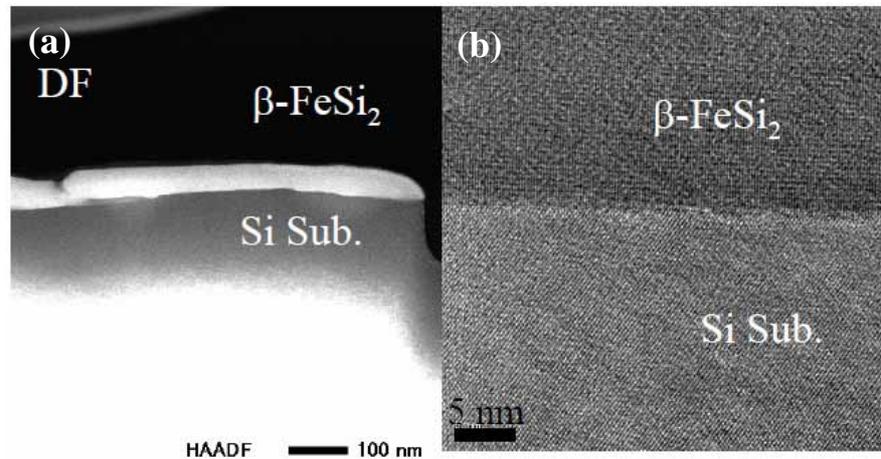


図-2 (a) Dark field image of the film by cross sectional TEM observation. The substrate surface was irradiated with a 1 keV, Ne^+ beam (3×10^{16} ions/cm²). (b) High resolution image.

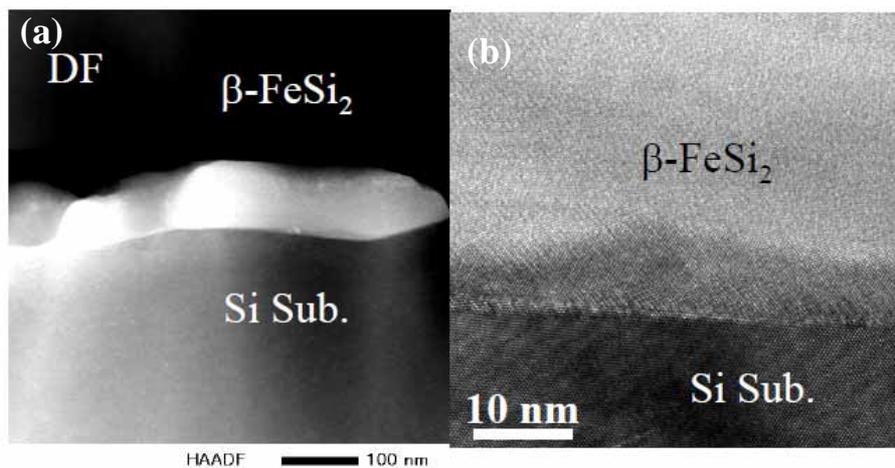


図-3 (a) Dark field image of the film by cross sectional TEM observation. The substrate surface was irradiated with a 4 keV, Ne^+ beam (3×10^{16} ions/cm²). (b) High resolution image.

一方シリサイド膜内において、規則性があり、界面と平行にならんだパターンがしばしば観察された。その一例を示す TEM 観察結果を図-4 に示す。図-4 に 4 keV でスパッタ処理した後、成膜したシリサイド膜内に存在する欠陥構造の高分解能写真を示す。図-4(a)の明視野像にもかすかなコントラストの違いが見られる。更に高分解能像観察の結果(図-4(b))から、点欠陥の集合した大きさ 20 nm のクラスター状の欠陥が認められ、欠陥の周りは格子歪みを伴っているのが分かる。この欠陥の発生原因について、鉄シリサイド / 基板界面の格子不整合がもたらす格子歪みによるものと、成膜前のスパッタ処理により導入された欠陥が膜内に残り、熱処理により凝集したものと考えられる。前者であれば、界面に対し垂直方向に多くの転位が観察されるはずであるが、図-4(a)に示す明視野像からはその存在は確認できなかった。これらの欠陥については、すべての前処理条件において膜内に一定の欠陥が観察され、多くの場合それらが界面に平行に規則正しく配列を示していることを確認した。さらに照射エネルギーを増加すると欠陥サイズは増加し、更に欠陥の観測される界面からの距離は減少す

る。これらの傾向は、基板の表面処理により生成した欠陥が相互拡散過程を経て、成膜後の膜内に拡散したことを示唆するものと考えられる。

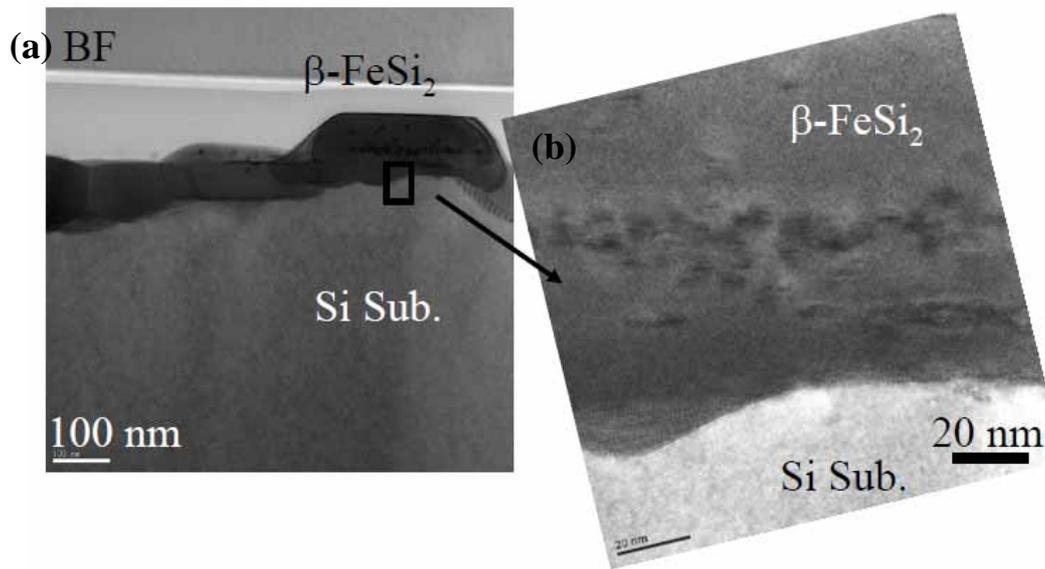


図-4 (a) Bright field image of the film by XTEM observation. The substrate surface was irradiated with a 4 keV, Ne⁺ beam (3×10^{16} ions/cm²). (b) High resolution image.

IV. まとめ

本研究では、 β -FeSi₂ 薄膜の微細構造に与える基板のスputタ表面処理条件の影響を明らかにするために、異なる条件で処理し作製した β -FeSi₂ 薄膜の微細構造及び界面について断面 TEM 観察 (XTEM) により検討した。加速電圧 1 keV では界面が急峻で高配向膜の生成が確認された。一方、加速電圧を増加させると欠陥生成量が大きくなることもあり、界面の平坦性は急激に悪くなり、多数の結晶粒が島状となって存在し連続膜は得られなかった。これらの結果から本法では照射エネルギー 1 keV (Ne⁺)、照射量 3×10^{16} ions/cm² が最適な処理条件であることが分かった。本条件では結晶性及び表面構造を損なわない適度な欠陥層が生じ、円滑な相互拡散が促されることにより結晶性の良好な薄膜が得られたものと考えられる。併せて膜内において、規則性のある、界面に平行にならんだ欠陥が観察された。この欠陥の発生原因については明らかとはなっていないが、シリサイドの結晶成長過程で欠陥の拡散により生じたものと考えられる。

参考文献

- 1) D. Leong, M.A. Harry, K.J. Reeson, K.P. Homewood, Appl. Phys. Lett. **68** (1996) 1649.
- 2) e.g. Y. Makita, The 1st NREL Conference "Future Generation Photovoltaic Technologies" Ed. McConnell (AIP, New-York, 1997) 3.
- 3) K.M. Geib, J.E. Mahan, R.G. Long, M. Nathan, G. Bai, J. Appl. Phys. **70** (1991) 1730.
- 4) M. Sasase, K. Shimura, H. Yamamoto, K. Yamaguchi, S. Shamoto, K. Hojou, Jpn. J. Appl. Phys. **45** (2006) 4929.
- 5) K. Shimura, T. Katsumata, K. Yamaguchi, H. Yamamoto, K. Hojou, Thin Solid Films **461** (2004) 22.